

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 174 474 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
23.01.2002 Patentblatt 2002/04

(51) Int Cl.7: C09D 5/03, C09D 5/36
// C09C3/10

(21) Anmeldenummer: 01116159.3

(22) Anmeldetag: 04.07.2001

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 19.07.2000 DE 10034972

(71) Anmelder: MERCK PATENT GmbH
64293 Darmstadt (DE)

(72) Erfinder: Witt, Tobias
64331 Weiterstadt (DE)

(74) Vertreter: Leifert, Elmar, Dr.
Leifert & Steffan Burgplatz 21-22
40213 Düsseldorf (DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung eines Pulverlacks, ein Pulverlack sowie die Verwendung von Effektpigmenten**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Pulverlackes, bei dem eine Mischung enthaltend Bindemittel, Pigmente sowie gegebenenfalls Füllstoffe, Additive und Vernetzer extrudiert und anschließend vermahlen werden. Der Pigmentanteil dieser Mischung besteht dabei mindestens teilweise aus oberflächenmodifiziertem Effektpigment, das mit einem nied-

molekularen Polyethylen oder Polypropylen überzogen ist.

Die Erfindung betrifft auch einen durch dieses Verfahren hergestellten Pulverlack sowie die Verwendung von mit niedermolekularem Polyethylen oder Polypropylen überzogenen Effektpigmenten zur Herstellung von Pulverlacken.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Pulverlackes, bei dem Bindemittel und Pigmente sowie gegebenenfalls Füllstoffe, Additive und Vernetzer gegebenenfalls nach einer Vormischung in einem Extruder in der Schmelze zu einer homogenen Mischung verarbeitet werden und das Extrudat nach Erkalten zu dem fertigen Pulverlack vermahlen wird.

[0002] Pulverlacke haben als lösemittelfreie und umweltfreundliche Lacksysteme eine erhebliche Bedeutung erlangt und werden in vielen Einsatzgebieten gegenüber lösemittelhaltigen Lacken bevorzugt. Sie bestehen üblicherweise aus Bindemitteln, Pigmenten, Füllstoffen sowie gegebenenfalls Additiven und Vernetzern. Sie liegen in feinteiliger Form vor und werden in der Regel elektrostatisch auf eine Vielzahl unterschiedlicher Substrate aufgebracht und durch Einbrennen oder durch Strahlungsenergie gehärtet.

[0003] Beim Wirbelsinterverfahren wird in einem Fluidisierungsbecken ein Pulver durch Luft in Schwebegestalt gehalten. Durch Eintauchen von erwärmten Substraten schmilzt das Polymerpulver auf dem Werkstück auf. Beim Einsatz der bisher bekannten Wirbelsinterpulver zur Herstellung von Effektbeschichtungen ergibt sich das Problem, daß es beim Fluidisierungsprozeß zu einer Entmischung von Effektpigmenten und Polymeren kommen kann.

[0004] Grundsätzlich können zur Pigmentierung von Pulverlacken alle bekannten Pigmente einschließlich der bekannten Effektpigmente verwendet werden, darunter auch Perlglanzpigmente auf Basis von Glimmer.

[0005] Perlglanzpigmente sind mit Metalloxiden beschichtete Glimmerplättchen, die in vielen technischen Gebieten Verwendung finden. Sie sind zum Beispiel von der Firma Merck erhältlich unter dem Handelsnamen Iridin®. Diese Pigmente werden zum Beispiel in den deutschen Patenten und Patentanmeldungen 14 67 468, 19 59 998, 2009 566, 22 14 545, 22 15 191, 22 44 298, 23 13 331, 25 22 572, 31 37 808, 31 37 809, 31 51 343, 31 51 356, 31 51 355, 32 11 602, 32 35 017, 33 34 598 und 35 28 256 beschrieben.

[0006] Die Herstellung der Pulverlacke erfolgt im Allgemeinen durch Vermischen der vorgenannten Bestandteile und Homogenisieren der Mischung in Extrudern in der Schmelze. Der extrudierte stückige Pulverlack wird als festes Material einer Mühle zugeführt. Dort wird der Pulverlack auf die für die Anwendung notwendige Teilchengröße gemahlen.

[0007] Wenn plättchenförmige Effektpigmente zur Pigmentierung von Pulverlacken verwendet werden, treten allerdings besondere Probleme auf. Durch den bei der Herstellung des Pulverlacks angewandten Mahlprozeß wird ein großer Teil der Pigmentplättchen zerstört, was zu einer Minderung des Glanzeffektes führt. Es ist daher bisher nicht möglich, Effektpigmente wie andere Pigmente dem Ausgangsmaterial für die Herstellung des Pulverlackes zuzumischen und die Mi-

schung dann nach Extrusion zu vermahlen.

[0008] Um die Zerstörung der Effektpigmentplättchen zu vermeiden, könnten diese dem Pulverlack nach dem Vermahlen zugemischt werden (dry-blend). Hierbei wird nachteilig eine An- oder Abreicherung von Pigmenten auf der Oberfläche des zu lackierenden Objektes beobachtet. Ursache hierfür ist das unterschiedliche Aufladeverhalten der Pulverlack- und Effektpigmentteilchen. Nur durch äußerst kostenintensive Verfahren, wie zum Beispiel das Bonding-Verfahren, bei dem nach dem Zumischen eine gleichförmige Adhäsion der Pigmente auf der Oberfläche der Pulverlackteilchen durch elektrostatische Kräfte erzielt wird, läßt sich das Problem der Entmischung zumindest teilweise lösen.

[0009] In der DE 24 34 855 wird ein Verfahren zur Herstellung von metalleffektpigmentierten Pulverlacken beschrieben, bei dem durch einen Bürstprozeß die Pigmentplättchen auf der Oberfläche der Pulverlackteilchen fixiert werden. Durch Einbringen von mechanischer und gegebenenfalls zusätzlich thermischer Energie wird die Verbindung von Pulverlack und Effektpigment erreicht.

[0010] Die hierzu erforderliche Anlage ist sehr aufwendig, was sich in den hohen Herstellungskosten für die glanzpigmentierten Pulverlacke niederschlägt. Daneben weisen die so erhaltenen Pulverlacke häufig einen unzureichenden Glanz auf.

[0011] Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die beschriebenen Nachteile des Standes der Technik zu vermeiden und ein Verfahren zur Herstellung eines Pulverlackes anzugeben, mit dessen Hilfe Pulverlacke erhalten werden können, in denen die Effektpigmentpartikel Bestandteil der Pulverlackteilchen sind. Hierdurch soll die beschriebene An- oder Abreicherung von Pigmenten auf der Oberfläche des zu lackierenden Objektes vermieden werden und es sollen weiterhin Lackierungen mit ausgezeichnetem Glanz erzielt werden.

[0012] Überraschenderweise wurde gefunden, daß die beschriebene Zerstörung der Effektpigmentplättchen beim Mahlprozeß nicht auftritt, wenn oberflächenmodifizierte Effektpigmente eingesetzt werden, die mit einem niedermolekularen Polyethylen oder Polypropylen überzogen sind.

[0013] Oberflächenmodifizierte Perlglanzpigmente, die mit einer Polymerverbindung beschichtet sind, sind unter anderem aus der deutschen Offenlegungsschrift DE-A 43 17 019 bekannt. In dieser Patentanmeldung werden auch mit Polyethylenwachs beschichtete Perlglanzpigmente beschrieben. Obwohl in der genannten Patentanmeldung einleitend ausgeführt wird, daß oberflächenbelegte und modifizierte Pigmente sowohl zur Pigmentierung von Lacken, Pulverlacken, Farben, Druckfarben, Kunststoffen und dergleichen als auch in kosmetischen Zubereitungen Verwendung finden, wird in keiner Weise die Möglichkeit angesprochen, die beschichteten Pigmente einem Mahlprozeß zu unterwerfen. Der Fachmann muß vielmehr den Hinweis auf den Einsatz in Pulverlacken angesichts des damaligen

Standes der Technik so verstehen, daß die Pigmente dem Pulverlack nachträglich zugesetzt werden müssen, wie es oben beschrieben wurde. Es war nämlich nicht zu erwarten, daß durch die dünne Beschichtung der Effektpigmentplättchen mit einem Polyethylenwachs oder Polypropylenwachs die mechanische Stabilität der Pigmente so stark verbessert würde, daß eine Beeinträchtigung des Glanzes trotz des Mahlprozesses nicht eintritt.

[0014] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung der vorbeschriebenen Pulverlacke, bei dem Bindemittel und Pigmente sowie gegebenenfalls Füllstoffe, Additive und Vernetzer gegebenenfalls nach einer Vormischung in einem Extruder in der Schmelze zu einer homogenen Mischung verarbeitet werden und das Extrudat nach Erkalten zu dem fertigen Pulverlack vermahlen wird, wobei der Pigmentanteil mindestens teilweise aus oberflächenmodifiziertem Effektpigment besteht, das mit einem niedermolekularen Polyethylen oder Polypropylen überzogen ist.

[0015] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Pulverlacke ist in der Praxis einfach und leicht zu handhaben. Sie entspricht der üblichen Herstellung von Pulverlacken. Die Bindemittelkomponente und die Pigmentkomponente, die aus beschichtetem Effektpigment und anderen Standardpigmenten bestehen kann, sowie gegebenenfalls Füllstoffe, Additive und Vernetzer werden intensiv gemischt, zum Beispiel mit Schaufel- oder Taugemischer. Die Einzelkomponenten können dabei gleichzeitig oder nacheinander der Bindemittelkomponente zugemischt werden. Die Mischung wird in einem Extruder in der Schmelze homogenisiert und nach dem Verlassen des Extruders gekühlt und grob gebrochen. In einer Mühle wird auf die endgültige Feinheit des Pulverlacks herunter gemahlen.

[0016] Der durch das erfindungsgemäße Verfahren erhaltene Pulverlack bietet gegenüber dem Stand der Technik erhebliche Vorteile: da keine Entmischung eintritt, wird die Applikationssicherheit erhöht. Da kein Bonding-Prozeß oder ähnliche aufwendige Verfahren erforderlich sind, reduzieren sich die Herstellkosten. Es können auch tribostatisch applizierbare Pulverlacke hergestellt werden, was bisher nicht möglich war. Zusätzlich lassen sich auf die erfindungsgemäße Weise auch effektpigmenthaltige Pulverlackkonzentrate herstellen.

[0017] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner ein Pulverlack enthaltend Bindemittel, Pigmente sowie gegebenenfalls Füllstoffe, Additive und Vernetzer, bei dem der Pigmentanteil mindestens teilweise aus oberflächenmodifiziertem Effektpigment besteht, das mit einem niedermolekularen Polyethylen oder Polypropylen überzogen ist.

[0018] Das Effektpigment ist vorteilhaft ein mit einem Metallocid ein- oder mehrfach beschichtetes Glimmerpigment (Perlglanzpigment). Mit diesen Pigmenten werden die besten Ergebnisse hinsichtlich Glanz und Effekt erzielt. Als Effektpigmente können jedoch auch be-

schichtete Al_2O_3 -Plättchen, Wismutoxidchlorid (BiOCl), Aluminiumplättchen, Variocrom® - oder Paliocrom® -Pigmente der BASF, LCP-Pigmente (*liquid crystal polymer*-Pigmente), beschichtete Glasplättchen oder

5 Mehrschichtpigmente mit 3 bis 9 Schichten, vorzugsweise mit 3, 5 oder 7 Schichten, verwendet werden.

[0019] Weiterhin bevorzugt verwendete Effektglanzpigmente werden durch chemische oder physikalische Abscheidung in der Gasphase (*CVD chemical vapour deposition* bzw. *PVD physical vapour deposition*) oder aber durch Abscheidung in wässriger Lösung hergestellt.

[0020] Der Anteil an Effektpigment beträgt 0,1 bis 50 Gew.-% bezogen auf die Summe aller Bestandteile. Bei

15 niedrigeren Anteilen ist der Effekt nicht ausreichend ausgebildet und höhere Anteile führen ebenfalls zu einer Verschlechterung des Effektes. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Effektpigment 0,5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 1 bis 7 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Pulverlacks.

[0021] Alle handelsüblichen Pulverlacke können für den erfindungsgemäßen Pulverlack verwendet werden, welche üblicherweise auf reaktiven Epoxiden, Poly-

25 estern, Polyacrylaten oder Polyurethanen, daneben auch auf anderen Polymeren basieren, die sowohl reaktiv als auch thermoplastisch sein können. Besonders bevorzugt sind Polyester-Pulverlacke, Polyacrylat-Pulverlacke, Polyurethan-Pulverlacke, Epoxid-Pulverlacke oder Polyester-Epoxid-Pulverlacke.

[0022] Das Effektpigment ist vorteilhaft mit 15 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 35 Gew.-% Polyethylen oder Polypropylen bezogen auf das Gesamtgewicht von Effektpigment und Polyethylen bzw. Polypropylen überzogen.

[0023] Als niedermolekulares Polyethylen oder Polypropylen wird vorteilhaft ein Polyethylen oder Polypropylen mit einem Molekulargewicht von 1.000 bis 20.000 Dalton eingesetzt.

[0024] Das Effektpigment weist vorteilhaft eine Teilchengröße von 5 bis 200 μm auf, handelt es sich bei dem Effektpigment um ein Perlglanzpigment, so weist letzteres eine Teilchengröße von 5 bis 100 μm , bevorzugt 10 bis 60 μm auf.

[0025] Der erfindungsgemäße Pulverlack kann auf beliebige Substratmaterialien, beispielsweise Metalle wie Eisen, Stahl, Aluminium, Kupfer, Bronze, Messing sowie Metallfolien aber auch leitfähige modifizierte Oberflächen von Glas, Keramik und Beton u. ä., als 50 auch auf nicht leitfähige Oberflächen wie Holz, z. B. Möbel, Glas, Keramik, Kunststoffe, anorganische Baustoffe oder andere Materialien zur dekorativen und/oder schützenden Zwecken aufgebracht werden.

[0026] Zur Verbesserung der Oberflächenqualität 55 können auf die Pulverlackschicht auch noch ein oder mehrere Klarlackschichten aufgebracht werden, wodurch in der Regel noch eine Verbesserung sowohl des Aussehens als auch der Haltbarkeit der Gesamtdecke-

nung erzielt wird. Der transparente Schlußlack ist jedoch nicht unbedingt erforderlich.

[0027] Die Erfindung betrifft auch die Verwendung von oberflächenmodifizierten, mit niedermolekularen Polyethylen oder Polypropylen überzogenen Effektpigmenten zur Herstellung von Pulverlacken, die aus einer extrudierten und vermahlenen Mischung von Bindemitteln und Pigment, sowie gegebenenfalls von Füllstoffen, Additiven und Härtern bestehen.

[0028] Im folgenden wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels und eines Vergleichsbeispiels näher erläutert.

Beispiel

[0029] Es werden 5 % von, mit niedermolekularem PE umhülltes, Iridin® 163 zusammen mit allen anderen nötigen Rohstoffen in den Pulverlack-Produktionsprozesses gegeben, vorgemischt, extrudiert und vermahlen. Danach wird elektrostatisch auf übliche Weise appliziert.

Vergleichsbeispiel

[0030] Es werden 5 % von Iridin® 163 zusammen mit allen anderen nötigen Rohstoffen in den Pulverlack-Produktionsprozesses gegeben, vorgemischt, extrudiert und vermahlen. Danach wird elektrostatisch auf übliche Weise appliziert.

[0031] Der visuelle Vergleich von dem im Beispiel lackierten Musterblech mit dem Vergleichsbeispiel zeigt, daß der Glanz und Glitzereffekt vom Beispiel gut bis sehr gut ist während das Muster vom Vergleichsbeispiel kaum noch Perlglanz- und Glitzereffekt zeigt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Pulverlacks, bei dem Bindemittel und Pigmente sowie gegebenenfalls Füllstoffe, Additive und Vernetzer gegebenenfalls nach einer Vormischung in einem Extruder in der Schmelze zu einer homogenen Mischung verarbeitet werden und das Extrudat nach Erkalten zu dem fertigen Pulverlack vermahlen wird, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Pigmentanteil mindestens teilweise aus plättchenförmigem, oberflächenmodifiziertem Effektpigment besteht, das mit einem niedermolekularen Polyethylen oder Polypropylen überzogen ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Effektpigment mit Eisenoxid und/oder Titandioxid beschichtetes Glimmerpigment, beschichtete SiO_2 -Plättchen, ein- oder mehrfach beschichtete Metalloxid-Plättchen, Wismutoxid-chlorid-Plättchen, Aluminium-Plättchen, LCP-Pigmentplättchen, beschichtete Glasplättchen und/

oder Mehrschichtpigmente verwendet werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Anteil an Effektpigment 0,1 bis 50 Gew.-% bezogen auf die Summe aller Be-standteile beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Bindemittel ein Polyester, Polyacrylat, Polyurethan, Epoxid oder Polyester-Epoxid ist.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Effektpigment mit 15 bis 50 Gew.-% Polyethylen oder Polypropylen bezogen auf das Gewicht des Effektpigments überzogen ist.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Molekulargewicht des Polyethylen oder des Polypropylens 1.000 bis 20.000 Dalton beträgt.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Effektpigment eine Teilchengröße von 5 bis 200 μm aufweist.
8. Pulverlack bestehend aus einer extrudierten und nach der Extrusion vermahlenen Mischung von Bindemitteln und Pigmenten sowie gegebenenfalls Füllstoffen, Additiven und Vernetzern, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Pigmentanteil mindestens teilweise aus oberflächenmodifiziertem Effektpigment besteht, das mit einem niedermolekularen Polyethylen oder Polypropylen überzogen ist.
9. Verwendung von oberflächenmodifizierten, mit niedermolekularem Polyethylen oder Polypropylen überzogenen Effektpigmenten zur Herstellung von Pulverlacken, die aus einer extrudierten und vermahlenen Mischung von Bindemittel und Pigment sowie gegebenenfalls Füllstoffen, Additiven und Härtern bestehen.